

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339774

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/58  
H01M 4/62  
H01M 4/80  
H01M 10/40

(21)Application number : 10-144061

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 26.05.1998

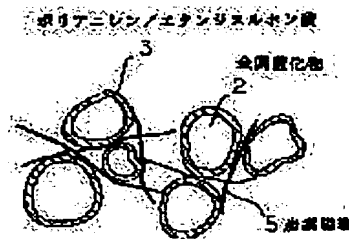
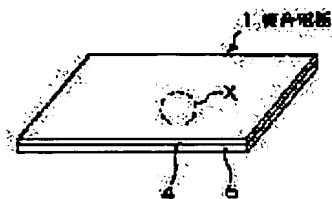
(72)Inventor : ISHIKAWA NAOMOTO  
AKITA YASUHIRO

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To exhibit the effect of a composite electrode even if an electrolyte is little by applying a composite layer of a metal oxide as a main active material and polyaniline/ethane disulfonic acid as a binder to a carbon fiber paper and molding.

**SOLUTION:** A lithium secondary battery positive electrode (composite electrode) 1 comprises a carbon fiber paper (current collector) 6 consisting of carbon fiber 5 and a composite layer 4 of a metal oxide (inorganic matter) 2 as a main active material with polyaniline/ethane disulfonic acid 3 as a binder applied thereto. The composite electrode 1 is formed by applying a paste prepared by adding the metal oxide 2 to a solution having polyaniline dissolved thereto to the carbon fiber paper 6, removing the excessive solvent by a prescribed method, and further dipping the resulting carbon fiber paper 6 in an ethane disulfonic acid solution to add the ethane disulfonic acid to the polyaniline applied to the surface of the metal oxide 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339774

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

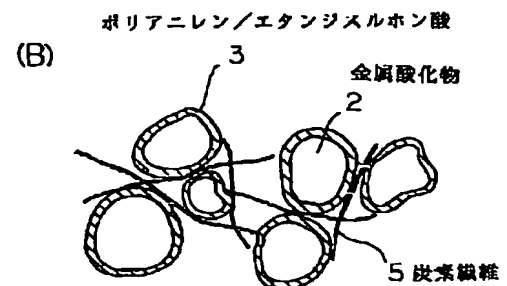
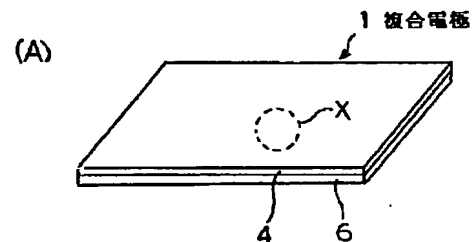
(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 C
	4/04		4/04 A
	4/58		4/58
	4/62		4/62 Z
	4/80		4/80 C
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平10-144061	(71) 出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)5月26日	(72) 発明者	石川 直元 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株式会社名古屋研究所内
		(72) 発明者	秋田 靖浩 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株式会社名古屋研究所内
		(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電解液が少ない場合でも複合電極の効果を発揮できるようにすることを課題とする。

【解決手段】 主活物質としての金属酸化物(2)と結着剤としてのポリアニリン/エタンジスルホン酸(3)を複合化した層(4)を、炭素繊維紙(5)に塗布し成形してなることを特徴とするリチウム二次電池用正極(1)。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主活物質としての金属酸化物と結着剤としてのポリアニリン／エタンジスルホン酸を複合化した層を、炭素繊維紙に塗布し成形してなることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項2】 ポリアニリンを予め溶剤に溶かした溶液に金属酸化物を加えてペーストを形成する工程と、このペーストを炭素繊維紙上に塗布し、余分な溶剤を除去する工程と、ペーストを塗布した前記炭素繊維紙をエタンジスルホン酸溶液に浸漬し、金属酸化物粒子の表面に被覆されたポリアニリンにエタンジスルホン酸を付加する工程とを具備することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用正極及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、非水電解液二次電池として特開平7-249048が知られている（従来例1）。この従来例1には、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ に代表される金属酸化物を、結着剤としてPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を使用することが開示されている。しかし、このPVDFは結晶性であることから以下に述べる課題を持つ。

【0003】1)  $\text{Li}^+$  イオンの輸送を阻害する。

2) 結着剤（PVDF）は絶縁性で導電阻害を起こす。

3) 集電体への接着性が欠ける。

【0004】4) 活物質として機能しないので、配合量に伴い重量エネルギー密度が低下する。また、前記金属酸化物は導電性に乏しく、アセチレンブラック、グラファイトなどの導電材の添加が必要であるが、この導電材も活物質としては機能しないので、配合量の増加に伴い重量エネルギー密度は減少する。

【0005】当社でも、従来より導電性ポリアニリンにエタンジスルホン酸をドーピングしたポリアニリン／エタンジスルホン酸複合体を正極活物質としたリチウム電池を開発してきた（従来例2）。しかしながら、活物質の理論重量エネルギー密度、活物質の理論体積エネルギー密度が低いという問題がある。

【0006】更に、ポリアニリン電池として特開平2-201875が知られている（従来例3）。従来例3には、ポリアニリン及び導電材料を正極活物質とする正極について開示されている。ところで、他社においてもポリアニリンを正極活物質としたリチウム二次電池を開発中であるが、活物質の重量エネルギー密度を上げるには、多量の電解液を必要とする。したがって、活物質の性能を高めることができて、過剰な電解液を必要とする分、電池当たりの重量エネルギー密度は低下してしまう。前述した従来例2は、極力少ない電解液量でポリア

ニリンの性能を引き出そうとする試みで、エタンジスルホン酸という特殊なドーパントを利用した発明である。しかし、エタンジスルホン酸という分子量の大きなドーパントを採用しているため、結局活物質当りの重量エネルギー密度は低下してしまう。

【0007】更には、ポリマー電極の材料として、ポリアセチレンのほか、ポリ2-メチルチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子が報告されている（「新しい二次電池の開発と材料」、株式会社シーエムシー発行所、1994年12月26日発行、以下従来例4と呼ぶ）。結局、ポリアニリンは $\text{LiCoO}_2$ のような金属酸化物（無機物）に比べてエネルギー密度は低い。そこで、エネルギー密度が高い金属酸化物（無機物）と導電性高分子（ポリアニリン）を組み合わせた電極（以下、こうした電極を複合電極と呼ぶ）を作製しようという試みがある。即ち、金属酸化物をベースとしているため、高エネルギー密度が得られ、しかも非晶質かつ導電性かつ活物質としての機能という特徴を持つポリアニリンを結着剤として用いるため、上述した1)～4)の課題が解決されまた導電材も不要となる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、通常、金属酸化物を用いたリチウム電池はごく少量の電解液で作動することができるので、そのような電解液が少ない場合には従来例3で述べたようにポリアニリンが活物質として機能することは期待できない。

【0009】本発明はこうした事情を考慮してなされたもので、主活物質としての金属酸化物と結着剤としてのポリアニリン／エタンジスルホン酸を複合化した層を、炭素繊維紙に塗布し成形してなる構成とすることによって、電解液が少ない場合でも複合電極の効果を発揮しえる（特にエネルギーを向上できる）リチウム二次電池用正極を提供することを目的とする。

【0010】また、本発明は、ポリアニリンを予め溶剤に溶かした溶液に金属酸化物を加えてペーストを形成する工程と、このペーストを炭素繊維紙上に塗布し、余分な溶剤を除去する工程と、ペーストを塗布した前記炭素繊維紙をエタンジスルホン酸溶液に浸漬し、金属酸化物粒子の表面に被覆されたポリアニリンにエタンジスルホン酸を付加する工程を具備した構成とすることによって、電解液が少ない場合でも複合電極の効果を発揮しえるリチウム二次電池用正極の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本願第1の発明は、主活物質としての金属酸化物と結着剤としてのポリアニリン／エタンジスルホン酸を複合化した層を、炭素繊維紙に塗布し成形してなることを特徴とするリチウム二次電池用正極である。

【0012】本願第2の発明は、ポリアニリンを予め溶

剤に溶かした溶液に金属酸化物を加えてペーストを形成する工程と、このペーストを炭素繊維紙上に塗布し、余分な溶剤を除去する工程と、ペーストを塗布した前記炭素繊維紙をエタンジスルホン酸溶液に浸漬し、金属酸化物粒子の表面に被覆されたポリアニリンにエタンジスルホン酸を付加する工程とを具備することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法である。本発明において、金属酸化物としては例えば $\text{LiCoO}_2$ が挙げられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施例について図1(A)、(B)を参照して説明する。ここで、図1(A)はリチウム二次電池用正極の概略図であり、図1(B)は図1(A)の要部Xを拡大して示す模式図である。

【0014】本実施例に係るリチウム二次電池用正極(複合電極)1は、主活物質としての金属酸化物(無機物)2と結着剤としてのポリアニリン/エタンジスルホン酸3を複合化した層4を、炭素繊維5からなる炭素繊維紙(集電体)6に塗布し成形して得られた構成となっている。

【0015】こうした構成の複合電極は、例えば次のようにして製造される。まず、ポリアニリンを予め有機溶剤に溶かした溶液に金属酸化物を加え、適度な粘性を持つペーストを調合した。つづいて、このペーストを炭素繊維紙6上に塗布し、加熱、溶剤置換等の方法により余分な溶剤を除去した。更に、ペーストを塗布した炭素繊維紙6を、エタンジスルホン酸溶液(媒体は電解液に使用する有機溶剤と同一組成であることが望ましい)に浸漬し、金属酸化物2の粒子の表面に被覆されたポリアニ

活物質( $\text{LiCoO}_2$ )

結着剤(ポリアニリン/エタンジスルホン酸) 1.6重量部

ここで、ポリアニリン/エタンジスルホン酸の活物質当りのエネルギー密度は $500 \times 0.984 + 300 \times 0.016 = 496.8 \text{ Wh/kg}$ となり、活物質を有効に活用できるようになる。

#### 【0020】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、主活物質としての金属酸化物と結着剤としてのポリアニリン/エタンジスルホン酸を複合化した層を、炭素繊維紙に塗布し成形してなる構成とすることにより、電解液が少ない場合でも複合電極の効果を発揮しえる、即ち1)絶縁性で導電阻害を引き起こすこともなく結晶性で $\text{Li}^+$ イオンの輸送を阻害することもない、2)導電性かつ非晶性であるポリアニリン/エタンジスルホン酸を結着剤として使用しているため、電極の性能向上が期待でき

リンにエタンジスルホン酸を付加し、複合電極1を製造した。

【0016】このようにして製造された複合電極は、絶縁性で導電阻害を引き起こすこともなく、結晶性で $\text{Li}^+$ イオンの輸送を阻害することもない。また、導電性かつ非晶性であるポリアニリン/エタンジスルホン酸3を結着剤として使用しているため、電極の性能向上が期待でき、具体的には金属酸化物と絶縁性結着剤の組合せの場合には必要となる導電材が不要となる。更に、ポリアニリン/エタンジスルホン酸3は活物質としても機能するので、配合割合に伴うエネルギー密度の低下が少なくなる。なお、ポリアニリン単体でも活物質として機能するが、それは電解液が過剰な場合のみであり、現実のリチウム電池においてはその効果は期待できない。

【0017】上述したエネルギー密度に関して、実際に例えば特開平7-29600と比較検討した結果は次の通りである。この公報では、下記の配合割合で電極を構成している。

#### 【0018】

活物質( $\text{LiCoO}_2$ ) 86.3重量部  
導電材(黒鉛、アセチレンブラック) 12.1重量部  
結着剤(共重合化合物) 1.6重量部  
活物質である $\text{LiCoO}_2$ の重量エネルギー密度は $500 \text{ Wh/kg}$ 程度であるが、導電材と結着剤の占める重量割合を差し引かなければならないので、実質的には $500 \times 0.863 = 431.5 \text{ Wh/kg}$ となる。

【0019】一方、本発明によれば、同じような配合で考えると、導電材は不要となるので、仮に以下の配合で行うとする。

98.4重量部

る、3)ポリアニリン/エタンジスルホン酸は活物質としても機能するので、配合割合に伴うエネルギー密度の低下が少なくなる、といった効果を有するリチウム二次電池用正極及びその製造方法を提供できる。

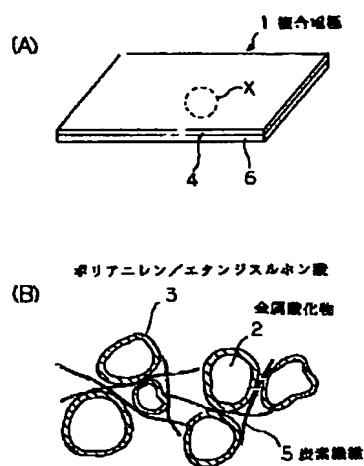
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るリチウム二次電池用正極の説明図。

#### 【符号の説明】

- 1…正極、
- 2…金属酸化物、
- 3…ポリアニリン/エタンジスルホン酸、
- 4…層、
- 5…炭素繊維、
- 6…炭素繊維紙。

【図1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H01M 10/40

識別記号

F I .  
H01M 10/40

Z